

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-335108

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

H01C 7/00

(21)Application number : 09-147385

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 05.06.1997

(72)Inventor : TAGUCHI SADAMI

## (54) THICK FILM RESISTOR PASTE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a heating resistor having withstand power characteristics by using the composition of silicon dioxide, PbO, aluminum oxide, CaO, boronic oxide, BaO and MgO.

SOLUTION: SiO<sub>2</sub> of 50 to 60 wt.%, PbO of 15 to 20 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 7 to 10 wt.%, CaO of 5 to 10 wt.%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 2 to 7 wt.%, BaO of 2 to 7 wt.% and MgO of 2 to 7 wt.% are mixed, dissolved, crushed by a ball mill after cooling, and the crushed material is used as glass frit. This glass first is dispersed into an organic vehicle together with ruthenium dioxide powder, which is a conductive component, and zirconium powder which is a high heat resisting oxide, and they are brought into the state of paste by kneading using a tripple roller mill.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-335108

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 C 7/00

H 0 1 C 7/00

M

審査請求 未請求 請求項の数1

O L

(全3頁)

(21) 出願番号 特願平9-147385

(22) 出願日 平成9年(1997)6月5日

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 田口 貞美

神奈川県厚木市飯山字台ノ岡2453番21号

田中貴金属工業株式会社厚木工場内

(54) 【発明の名称】 厚膜抵抗ペースト

(57) 【要約】

【目的】 耐電力特性を向上させた発熱抵抗体を形成できる厚膜抵抗ペーストを提供しようとするものである。

【構成】 ガラスフリットとして、重量比率でSiO<sub>2</sub>を50～60%、PbOを15～20%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を7～10%、CaOを5～10%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2～7%、BaOを2～7%、及びMgOを1～5%の組成を有するものを用いた厚膜抵抗ペーストとする。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ルテニウム粉末とガラスフリットとを主たる成分とする無機混合粉末を有機ビヒクルに分散させて成る厚膜抵抗ペーストにおいて、ガラスフリットとして、重量比率で $\text{SiO}_2$ を50～60%、 $\text{PbO}$ を15～20%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を7～10%、 $\text{CaO}$ を5～10%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を2～7%、 $\text{BaO}$ を2～7%、及び $\text{MgO}$ を1～5%の組成を有するものを用いたことを特徴とする厚膜抵抗ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の分野】この発明は、厚膜抵抗ペーストに関わり、特にファクシミリやバーコードプリンタ用等の厚膜型サーマルヘッドの発熱抵抗体を形成するに好適な厚膜抵抗ペーストに関する。

## 【0002】

【従来の技術】厚膜抵抗ペーストは、酸化ルテニウムやパイロクロール型ルテニウム複合酸化物等のルテニウム化合物の粉末と、その結合剤としてのガラスフリット、および必要に応じて種々の無機添加物とからなる無機混合粉末を有機ビヒクルに分散させて作成される。この種の厚膜抵抗ペーストは、アルミナやグレーズ基板等のセラミック基板上に印刷され、乾燥、焼成工程を経て厚膜抵抗体として形成される。

【0003】従来、厚膜型サーマルヘッドの発熱抵抗体形成用厚膜抵抗ペーストとしては、耐熱性重視の観点から、アルミナやジルコニア等の高耐熱性酸化物を添加すると共に、ガラスフリットとしても $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{ZnO}$ 系のガラスを用いた厚膜抵抗ペーストが使用されてきた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の例の抵抗ペーストを、印字の高密度化、高速化を図るため、高い印加電力で使用されるバーコードプリンタ用途の抵抗ペーストとして用いた場合、電力印加による抵抗値変化が大きくなるという問題が生じた。そこでこの発明は、上記の問題点を解決し、従来品以上の耐電力特性を有する発熱抵抗体を形成できる厚膜抵抗ペーストを提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】この発明の目的は、酸化ルテニウム粉末とガラスフリットとを主たる成分とする無機混合粉末を有機ビヒクルに分散させて成る厚膜抵抗ペーストにおいて、ガラスフリットとして、重量比率で $\text{SiO}_2$ を50～60%、 $\text{PbO}$ を15～20%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を7～10%、 $\text{CaO}$ を5～10%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を2～7%、 $\text{BaO}$ を2～7%、及び $\text{MgO}$ を1～5%の組成を有するものを用いたことを特徴とする厚膜抵抗ペーストによって達成される。

## 【0006】

【発明の実施の形態】この発明による厚膜抵抗ペーストを製造するに当たり、ルテニウム化合物としては、酸化ルテニウムを用いることが望ましく、ルテニウム化合物粉末及びガラスフリットの粒径は、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。又、ガラスとしては、ボールミルで充分微粉碎したものを用いる事ができる。

【0007】ガラスフリットとして用いるガラス成分をこの発明の様に限定した理由は次の通りである。即ち、 $\text{PbO}$ は、15重量%未満では軟化点が上がり過ぎてしまい、20重量%を越えると耐熱性が低下する。 $\text{SiO}_2$ は、ガラスのネットワークフォーマーとして機能するが、50重量%未満では耐熱性が低下し、60重量%を越えて配合すると軟化点が上昇し過ぎてしまう。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MgO}$ はいずれも失透傾向を低下させ、耐熱性を向上させる働きがあり、上述の配合量の下限值未満ではこの効果が出にくく、上限値を超えて配合すると軟化点が上がってしまう。又、有機ビヒクルとしては、エチルセルロースを有機溶剤に溶解したものをを用いることが良好な印刷特性を得る上から求められる。有機溶剤は、エチルセルロース等の樹脂を溶解出来るものであれば良く、カルビトールアセテート、バインオイル、タービネオール等が好ましく用いられる。溶剤の配合量は、抵抗ペーストの印刷特性にあわせて増減すれば良い。

## 【0008】

【実施例】ガラスフリットとしては、重量比率で、 $\text{SiO}_2$ を55%、 $\text{PbO}$ を17%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を8.5%、 $\text{CaO}$ を7.5%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を5.0%、 $\text{BaO}$ を4.5%、及び $\text{MgO}$ を2.5%と成るように原料成分を混合し、 $1300^\circ\text{C}$ で溶解し、冷却後ボールミルを用いて平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下に粉碎したものをを用いた。こうして得られたガラスフリット61重量部を導電成分である平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の二酸化ルテニウム粉末22重量部及び高耐熱性酸化物としての平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の酸化ジルコニウム粉末17重量部と共に、有機ビヒクル中に分散させて三本ロールミルを用いて混練してペースト化した。ここで、有機ビヒクルとしては、エチルセルロースをタービネオールに溶解した物を用いた。ここで得た厚膜抵抗ペーストを250メッシュ、エマルジョン厚 $20\mu\text{m}$ のステンレススクリーンを用いて、あらかじめ金電極を形成したグレーズ基板（日本特殊陶業社製、品番GS31）上に印刷し、オーブンで $120^\circ\text{C}$ 10分間乾燥後、コンベア式電気炉に入れて $800^\circ\text{C}$ で焼成（ピーク時間10分、入り口～出口1時間）し、長さ $200\mu\text{m}$ 、幅 $62.5\mu\text{m}$ の抵抗素子が複数並んだ抵抗アレイを形成し、以下の評価を行った。まず、焼成膜厚を測定すると、 $6\mu\text{m}$ 、素子1個当たりの抵抗値（ドット抵抗値）を測定すると $906\Omega$ であった。その後ステップストレステスト（Step Stress Test）を行った。この評価に当たっては、印加電力1ワットから

スタートし、0.5ワットずつ上げていき、抵抗値が一旦マイナスヘシフトした後、再び上昇しプラスに転じた時の抵抗値変化率（最大ドリフト）及び更に電力印加を続けていき抵抗値がプラス1%に変化した時のワッテージ（破壊点）を測定すると、それぞれ、-17.5%、1.65ワットであった。

【0009】

【比較例】ガラスフリットとして、 $\text{La}_2\text{O}_3$ を40%、\*

\* $\text{B}_2\text{O}_3$ を30%残部を $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{ZnO}$ 系からなるものを用い、実施例と同様にして抵抗ペーストを得て、評価してみると、ドット抵抗値は920 $\Omega$ 、ワッテージは1.35ワット、最大ドリフトは-20.5%、膜厚は6 $\mu\text{m}$ であった。これらの結果と実施例の結果とをまとめると表1のようになる。

【0010】

【表1】

	ドット 抵抗値	+1% $\Delta R$ での ワッテージ	最大ドリフト	膜 厚
実施例	$\Omega$ 906	1.65W	-17.5%	6 $\mu\text{m}$
比較例	$\Omega$ 920	1.35W	-20.5%	6 $\mu\text{m}$

【0011】この表からわかる通り、この発明によれば、ワッテージは約22%、最大ドリフトは約15%向上した。

【0012】

【発明の効果】以上述べた通り、この発明の厚膜抵抗ペ

ーストは、ガラスフリットの組成を特定化することにより、絶縁基板上へ印刷して耐電力性に優れた発熱抵抗体を形成することが可能となり、高速かつ高密度印字可能なサーマルヘッドの作成に有益な材料を提供するものである。